

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
21 août 2003 (21.08.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 03/068721 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
C07C 45/78, 45/80, 45/82, 47/22, 319/18

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR03/00454

(22) Date de dépôt international :  
12 février 2003 (12.02.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/01686 12 février 2002 (12.02.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : ADIS-  
SEO FRANCE S.A.S. [FR/FR]; 42, avenue Aristide  
Briand, F-92160 Antony (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GROS,  
Georges [FR/FR]; 25, rue du Jubilé, F-92160 Antony  
(FR). GARRAIT, Michel [FR/FR]; 874, route du Bas  
Privas, F-69390 Charly (FR). REY, Patrick [FR/FR]; 50,  
rue Tête d'Or, F-69006 Lyon (FR).

(74) Mandataire : CABINET GERMAIN & MAUREAU;  
BP 6153, F-69466 Lyon Cedex 06 (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,  
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,  
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR),  
brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
requises

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR THE PURIFICATION OF ACROLEIN

(54) Titre : PROCEDE DE PURIFICATION DE L'ACROLEINE

(57) Abstract: The invention relates to a continuous method for the purification of acrolein, wherein: an aqueous acrolein solution is supplied, devoid of gas which is difficult to condense, in a distillation column fitted with at least one boiler at the base thereof and with at least one condenser at the head thereof; a mixture which essentially contains water is drawn off at the base of the distillation column; a mixture which essentially contains acrolein and water is drawn off at the head of the distillation column; the mixture drawn off from the head of the distillation column is cooled in the condenser to a temperature enabling an aqueous condensate to be obtained, in addition to a substantial amount of a gaseous mixture which is rich in acrolein; the purified acrolein is isolated in the gaseous mixture which is rich in acrolein.

(57) Abrégé : La présente invention a donc pour objet un procédé continu de purification de l'acroléine dans lequel : - on alimente une solution aqueuse d'acroléine dépourvue de gaz difficilement condensable, dans une colonne de distillation équipée à sa base d'au moins un bouilleur et sa tête d'au moins un condenseur, - on soutire à la base de la colonne de distillation un mélange comprenant essentiellement de l'eau, - on soutire en tête de la colonne de distillation un mélange comprenant essentiellement de l'acroléine et de l'eau, - on refroidit, dans le condenseur, le mélange soutiré en tête de colonne de distillation, à température permettant d'obtenir d'une part, un condensât aqueux, et d'autre part, une quantité substantielle d'un mélange gazeux riche en acroléine, et - on isole de l'acroléine purifiée dans le mélange gazeux riche en acroléine.

500-715

WO 03/068721 A1

## Procédé de purification de l'acroléine

Le domaine de la présente invention est celui de la fabrication de l'acroléine en tant que produit intermédiaire ou produit final. Il concerne, en particulier, la purification de l'acroléine d'une phase aqueuse d'acroléine. L'invention relève également du domaine de la fabrication de l'AMTP, c'est-à-dire de l'Aldéhyde 3-(méthylthio)propionique.

L'acroléine est une matière première, dont une utilisation majeure à l'échelle industrielle est la synthèse de l'AMTP par réaction d'acroléine avec du méthylmercaptan.

Les procédés mettant en œuvre la fabrication de l'acroléine sont bien connus. Ces procédés comprennent généralement une étape de réaction d'oxydation du propylène et/ou du propane. Un produit brut gazeux à base d'acroléine peut être ainsi obtenu. Ce produit brut se présente généralement sous la forme d'un mélange gazeux comprenant, de première part de l'acroléine en une proportion généralement supérieure à 10% en poids, de seconde part des gaz inertes ou incondensables (encore appelés "off-gas") tels que de l'azote, de l'oxygène, du monoxyde et du dioxyde de carbone, du propylène, du propane, de troisième part de l'eau, et de quatrième part, des sous-produits de réaction tels que des acides, des aldéhydes, des alcools, et d'autres composés. Des traitements ultérieurs sont donc nécessaires pour éliminer certains des composés du produit brut et pour isoler de l'acroléine purifiée.

Le produit brut à base d'acroléine subit généralement un premier traitement permettant d'éliminer des acides, tels que l'acide acrylique et l'acide acétique. Un deuxième traitement permet ensuite d'absorber l'acroléine dans de l'eau, à l'aide d'une colonne d'absorption au fond de laquelle est recueillie une solution aqueuse d'acroléine. Cette solution subit ensuite une étape de purification pour isoler de l'acroléine purifiée sous forme gazeuse, à l'aide d'une ou plusieurs colonnes de distillation.

Souvent la purification de l'acroléine requiert l'utilisation de deux colonnes de distillation. La première colonne facultative permet de désoxygéner la solution et élimine les impuretés légères. La deuxième colonne est, quant à elle, opérée de façon à obtenir en tête de ladite colonne, et en particulier en sortie du condenseur, de l'acroléine liquide en concentration azéotropique avec de l'eau.

Que ce soit avec une ou plusieurs colonnes de distillation, l'encrassement de ces colonnes constitue un problème souvent rencontré lors de la purification de l'acroléine. Cet encrassement se caractérise souvent par le dépôt d'une phase solide résultant de la polymérisation des restes d'acide acrylique, voire d'acroléine. Dans le cas particulier des procédés de purification mettant en œuvre deux colonnes, ces encrassements ont généralement lieu au niveau de la deuxième colonne qui est, par ailleurs, souvent utilisée dans des conditions azéotropiques.

Ces dépôts engendrent une diminution progressive de l'efficacité de la distillation et conduisent à un bouchage partiel, voire complet, de la colonne de distillation. Ce problème oblige donc à arrêter fréquemment les installations de production de l'acroléine, afin d'effectuer les travaux de maintenance qui s'imposent pour éliminer les dépôts dans la colonne ou les colonnes de distillation. Ces arrêts génèrent ainsi des coûts importants et une perte conséquente de la capacité des ateliers de production.

La présente invention vise donc un procédé pour purifier de l'acroléine, en minimisant les encrassements de la colonne de distillation utilisée, et ceci de façon simple, peu coûteuse et plus sécuritaire.

Il a donc été trouvé qu'en opérant une distillation d'une solution aqueuse d'acroléine avec des conditions opératoires particulières, il était possible de palier aux inconvénients liés à l'encrassement.

La présente invention a donc pour objet un procédé continu de purification de l'acroléine, dans lequel :

- on alimente une solution aqueuse d'acroléine dépourvue de gaz difficilement condensable, dans une colonne de distillation équipée à sa base d'au moins un bouilleur et sa tête d'au moins un condenseur,
- on soutire à la base de la colonne de distillation un mélange liquide comprenant essentiellement de l'eau,
- on soutire en tête de la colonne de distillation un mélange gazeux comprenant essentiellement de l'acroléine et de l'eau,
- on refroidit, dans le condenseur, le mélange gazeux soutiré en tête de colonne de distillation, à température permettant d'obtenir d'une part, un condensât aqueux, et d'autre part, une quantité substantielle d'un mélange gazeux riche en acroléine, et
- on soutire de l'acroléine purifiée dans le mélange gazeux riche en acroléine.

Plus précisément, l'invention concerne un procédé continu de purification d'acroléine dans lequel :

- on introduit une solution aqueuse d'acroléine dans une colonne de distillation équipée à sa base d'au moins un bouilleur et à sa tête d'au moins un condenseur,
- on soutire à la base de la colonne de distillation un mélange liquide comprenant de l'eau,
- on soutire en tête de la colonne de distillation un mélange gazeux comprenant de l'acroléine,
- on refroidit, dans le condenseur, le mélange gazeux soutiré en tête de colonne de distillation, à une température permettant d'obtenir d'une part, un condensat aqueux, et d'autre part un mélange gazeux riche en acroléine, et
- on soutire ledit mélange gazeux

caractérisé en ce que la distillation est déterminée pour obtenir à la base de la colonne un mélange liquide, non azéotropique, comprenant essentiellement de l'eau, et la condensation est déterminée pour obtenir un condensat aqueux substantiellement appauvri en acroléine et un mélange gazeux substantiellement enrichi en acroléine.

Préférentiellement, le mélange gazeux obtenu en tête de colonne comprend, en volume, entre 30 % et 70 %, et préférentiellement entre 40 % et 60 % d'eau.

5 Grâce aux choix opératoires précités, on effectue la distillation à des températures demeurant limitées, puisqu'en particulier on accepte en tête de colonne l'obtention d'un mélange gazeux contenant une proportion non négligeable d'eau. La séparation de l'eau est ensuite obtenue par des conditions particulières de refroidissement dans le condenseur, compensant en  
10 quelque sorte la séparation limitée de l'acroléine dans la colonne de distillation.

La présente invention a également pour objet un procédé continu, ainsi qu'une installation, de fabrication de l'AMTP, c'est-à-dire de l'Aldéhyde 3-(méthylthio)propionique.

15

Les procédés de fabrication de l'AMTP de l'art antérieur impliquent généralement une réaction chimique de l'acroléine liquide avec du méthylmercaptan en présence généralement de catalyseur. Ces procédés nécessitent souvent un ou plusieurs stockages intermédiaires d'acroléine  
20 liquide. Ceci peut présenter un problème de sécurité lié aux caractéristiques de l'acroléine, en particulier, sa polymérisation, sa forte toxicité et son inflammabilité.

Pour répondre à ce problème de sécurité, d'autres procédés ont été  
25 développés par exemple dans US 422 5 516, US 431 9 047, et US 5 352 837.

Ils décrivent une purification partielle du mélange gazeux brut contenant l'acroléine, par exemple par deux refroidissements successifs, pour éliminer en particulier les acides. Le flux gazeux ainsi purifié ne contenant  
30 qu'une quantité limitée d'acroléine diluée dans les "off-gas" de la réaction, est mis en réaction avec le MSH, dans un réacteur par contact gaz/liquide.

Dans ce cas, les "off-gas" sont éliminés postérieurement à la réaction entre l'acroléine et le MSH; ils entraînent une perte substantielle  
35 d'acroléine et d'AMTP par "stripping" ou élution. De plus, les "off-gas" contenant ces fractions d'acroléine et AMTP nécessitent des traitements

spécifiques et onéreux pour supprimer les odeurs et respecter la législation sur les rejets.

Pour répondre d'une part, au problème de sécurité, lié au stockage  
5 d'acroléine liquide et d'autre part, pour éviter des pertes de rendement par "stripping" de l'AMTP et le traitement onéreux de l'effluent gazeux, il a été trouvé qu'il était intéressant de mettre en œuvre le procédé de purification de l'acroléine décrit précédemment et de fabriquer de l'AMTP en faisant réagir  
10 l'acroléine gazeuse ainsi purifiée obtenue par ledit procédé, directement avec du méthylmercaptan, liquide ou gazeux. Ainsi, la réaction de fabrication de l'AMTP peut être mise en œuvre directement à partir de l'acroléine purifiée gazeuse et dépourvue de gaz dits "incondensables". Ce mode de fonctionnement permet ainsi d'éliminer tout stockage intermédiaire d'acroléine liquide, résoud ainsi le problème de sécurité évoqué précédemment ainsi que  
15 les pertes d'AMTP et d'acroléine.

La présente invention vise donc un procédé continu, ainsi qu'une installation, pour la fabrication de l'AMTP comprenant une étape de purification de l'acroléine selon le procédé de purification de l'acroléine décrit ci-dessus.

20

La présente invention concerne en particulier un procédé continu de fabrication de l'AMTP, caractérisé en ce que :

(a) on réalise une oxydation en phase vapeur de  
25 propylène à l'aide d'un catalyseur, de façon à obtenir un produit brut à base d'acroléine,

(b) on élimine des acides contenus dans le produit brut obtenu à l'étape précédente,

(c) on absorbe avec de l'eau le produit obtenu à l'étape  
30 précédente, de façon à obtenir une solution aqueuse d'acroléine, substantiellement dépourvue d'acides

(d) on purifie ladite solution de façon à obtenir de l'acroléine purifiée gazeuse et,

(e) on fait réagir l'acroléine gazeuse purifiée, obtenue à  
35 l'étape précédente avec du MSH, c'est-à-dire un méthylmercaptan, de façon à obtenir l'AMTP,

et on sépare les gaz dits incondensables, originellement contenus dans le produit brut résultant de l'étape (a) d'oxydation, avant l'étape (e).

Préférentiellement, la séparation des gaz dits incondensables est effectuée avant l'étape de purification (d), en particulier pendant l'étape (b) et/ou l'étape (c), par exemple pendant l'étape (c).

Les gaz dits incondensables sont, ou recyclés vers l'étape (a) d'oxydation, ou évacués du procédé, et par exemple incinérés à une température relativement basse (900° C par exemple), s'agissant des rejets carbonés et non de rejets soufrés.

L'avantage déterminant d'une séparation des gaz dits incondensables, en amont de la synthèse de l'AMTP, est que lesdits gaz ne contiennent aucun composé soufré, généré par le MSH, et/ou l'AMTP, et peuvent donc être recyclés vers l'oxydation du propylène, en mélange avec ce dernier, sans risquer l'empoisonnement du catalyseur d'oxydation avec des composés soufrés.

La séparation des gaz dits incondensables, en amont de la purification de l'acroléine, permet aussi d'éliminer un ballast gazeux, normalement en proportion volumique relativement importante, pendant tout le procédé conduisant à l'AMTP.

Grâce à cette séparation amont des gaz dits incondensables, il n'y a pas lieu d'y procéder pendant ou postérieurement à la synthèse de l'AMTP, par réaction entre l'acroléine et le MSH, ce qui évite d'avoir à éliminer des composés soufrés avant rejet, par incinération des "off gas" à une température relativement haute (1200° C par exemple).

En cas de recyclage des gaz incondensables vers l'oxydation, le rendement en AMTP, exprimé par rapport à la quantité molaire entrante de propylène, se trouve substantiellement amélioré.

La présente invention concerne encore un procédé continu de fabrication de l'AMTP, caractérisé en ce que :

(a) on réalise une oxydation en phase vapeur de propylène à l'aide d'un catalyseur, de façon à obtenir un produit brut à base d'acroléine,

5 (b) on élimine des acides contenus dans le produit brut obtenu à l'étape précédente,

(c) on absorbe avec de l'eau le produit obtenu à l'étape précédente, de façon à obtenir une solution aqueuse d'acroléine, et séparée des gaz dits incondensables,

10 (d) on purifie ladite solution de façon à obtenir de l'acroléine purifiée gazeuse et,

(e) on fait réagir l'acroléine gazeuse purifiée, obtenue à l'étape précédente directement avec du MSH, liquide ou gazeux, c'est-à-dire un méthylmercaptan, de façon à obtenir l'AMTP.

15 Préférentiellement, l'étape (e) est effectuée entre du MSH liquide et de l'acroléine purifiée maintenue en phase gazeuse.

20 Les figures 1 et 2 représentent, de manière non limitative, un dispositif de purification de l'acroléine, ainsi qu'une installation pour la fabrication de l'AMTP mettant en œuvre le procédé de l'invention.

La figure 1 illustre schématiquement un dispositif de purification de l'acroléine selon l'invention.

25 La figure 2 illustre schématiquement une installation de fabrication de L'AMTP selon l'invention.

30 La présente invention est décrite de manière plus détaillée dans ce qui suit, par référence à la figure 1.

Le procédé de l'invention est mis en œuvre par distillation d'une solution 2 aqueuse d'acroléine dépourvue de gaz dits incondensables, c'est-à-dire un mélange sous forme liquide comprenant essentiellement de l'acroléine et de l'eau.



Par gaz dits incondensables, ou "inertes", ou "off gas", on entend tout gaz ne pouvant pas être condensé, de manière relative, dans les conditions de purification selon le procédé de l'invention. Ces gaz ne peuvent généralement être condensés qu'à des températures bien au-dessous de 100°C. A titre d'exemple, ces gaz dits incondensables peuvent être de l'azote, du propylène, du propane ou de l'oxygène, qui sont généralement présents dans le flux gazeux résultant de la synthèse d'acroléine.

Les gaz dits incondensables ont été éliminés dans le procédé selon l'invention lors d'une étape préalable d'absorption de l'acroléine dans l'eau.

La solution 2 aqueuse d'acroléine, c'est-à-dire le mélange d'alimentation de la colonne de distillation, peut avoir une concentration en acroléine supérieure à 1%, et de toute façon inférieure ou égale à une concentration correspondant à la limite de solubilité de l'acroléine dans l'eau.

La solution 2 aqueuse d'acroléine a, de préférence, une concentration en acroléine inférieure ou égale à la limite de solubilité de l'acroléine dans l'eau, par exemple 5% en poids.

20

La colonne de distillation 1 est également équipée à sa base d'un bouilleur (non représenté) ayant pour fonction de vaporiser, au moins partiellement, la solution aqueuse obtenue en bas de colonne. Les conditions opératoires du bouilleur sont conventionnelles. La température dans le bouilleur peut être maintenue, dans le cas d'une colonne de distillation opérée à la pression atmosphérique, à une valeur allant de 100 à 130°C, de préférence de 100 à 120°C, spécialement de 102 à 110°C. L'homme de l'art saura adapter ces conditions de température selon que l'on travaille sous vide ou sous pression.

30

Selon l'invention, on soutire à la base de la colonne 1 de distillation un mélange 4 comprenant essentiellement de l'eau. Ce mélange soutiré peut néanmoins avoir une concentration en acroléine inférieure à 0,1% en poids, de préférence inférieure à 0,05% en poids, spécialement inférieure à 0,01% en poids.

35

Selon la présente invention, la solution 2 aqueuse d'acroléine est purifiée dans une colonne 1 de distillation, à la tête de laquelle est soutiré un mélange gazeux 6 comprenant essentiellement de l'acroléine et de l'eau. Ce mélange gazeux 6 est ensuite, dans un premier temps, refroidi par des moyens  
5 représentés schématiquement par la référence 204, de manière à obtenir un condensat 10 et une quantité substantielle d'un mélange gazeux 11 riche en acroléine. Dans un deuxième temps, l'acroléine purifiée 12 sous forme gazeuse est soutirée du mélange gazeux 11 riche en acroléine. Le refroidissement du mélange 6 soutiré en tête de colonne et le soutirage de  
10 l'acroléine purifiée 12 constituent deux étapes essentielles du procédé de l'invention, ces étapes pouvant intervenir simultanément ou consécutivement.

Selon l'un de ces aspects essentiels, le mélange 6 soutiré en tête de la colonne de distillation est donc refroidi dans un condenseur 7 de manière  
15 à obtenir le condensat 10 et une quantité substantielle d'un mélange gazeux 11 riche en acroléine.

Par "quantité substantielle", on entend que l'acroléine se retrouve, grâce aux conditions de refroidissement retenues, en grande partie dans le  
20 mélange gazeux 11, plutôt que dans le condensat 10. Il peut être considéré que plus de 50%, de préférence plus de 70%, spécialement plus de 90% de la quantité massique d'acroléine initialement contenue dans le mélange gazeux 6 soutiré en tête de colonne 1 se retrouve, après refroidissement 204, purifié, sous forme gazeuse.

25

Un tel mélange gazeux riche en acroléine peut être obtenu par un choix judicieux de la température de refroidissement 204 du condenseur 7. Le choix de cette température doit être évidemment effectué en tenant compte de la valeur d'autres paramètres physiques tels que, par exemple, la pression.

30

Ainsi, selon un mode particulier de la présente invention, si la colonne 1 de distillation est maintenue à une pression P, la température dans le condenseur 7 doit être maintenue à une valeur T selon l'équation  
35  $T > 21,28 \cdot P + 32,9$ , P étant exprimé en atmosphère. Par exemple si P est 1 atm, T est  $> 53^{\circ}\text{C}$ , P est 2 atm, T est  $> 75^{\circ}\text{C}$ .

La colonne 1 est avantageusement maintenue à la pression atmosphérique, ce qui impose de maintenir une température dans le condenseur 7 à une valeur supérieure à 54°C, de préférence allant de 55 à 70°C, spécialement allant de 60 à 65°C.

5

Selon un autre aspect essentiel, l'acroléine purifiée 12 est soutirée du mélange gazeux 11 riche en acroléine, ce dernier ayant été obtenu par refroidissement 204 du mélange gazeux 6 soutiré en tête de colonne 1 de distillation.

10

Le verbe "soutirer" doit être compris de manière très générale. Selon l'invention, on entend par soutirer un produit d'un mélange, le fait de fractionner ou de prélever au moins une partie dudit mélange.

15

De préférence, l'acroléine purifiée 12 est obtenue par soutirage de la totalité du mélange gazeux 11 riche en acroléine. Dans ce cas, l'acroléine purifiée peut être isolée par simple séparation du mélange gazeux 11 riche en acroléine d'une part, et du condensat 10 d'autre part. L'acroléine purifiée 12 peut être ensuite soutirée par un conduit débouchant dans la partie supérieure du condenseur 7, contenant le mélange gazeux 11 riche en acroléine.

20

L'acroléine purifiée 12 se présente généralement sous la forme d'un mélange gazeux comprenant essentiellement de l'acroléine en faible teneur en eau. La purification porte principalement sur une réduction

25

De manière avantageuse, à titre d'exemple, en ajustant la température de condensation, l'acroléine purifiée 12 peut avoir une concentration en acroléine allant de 86 à 95% en poids, de préférence de 88 à 94% en poids, spécialement de 90 à 93% en poids.

30

Selon un mode avantageux de la présente invention, on réintroduit 13, au moins partiellement, le condensat 10 dans la colonne de distillation. De préférence, le condensat est réintroduit totalement en tête de la colonne 1 de distillation.

35

Afin de réduire encore plus les encrassements, la solution d'acroléine 2 peut avantageusement avoir subi une étape préalable de désoxygénation avant d'être alimentée dans la colonne 1 de distillation. Cette désoxygénation peut être effectuée par une mise sous vide de la solution d'acroléine 2.

De même, il peut être envisagé d'utiliser une colonne 1 de distillation ayant des plateaux à grandes perforations sans tube de rétrogradation, et ayant des parois chauffées de façon à éviter la condensation de liquide stagnant pouvant initier des points de polymérisation indésirables. Cependant cette possibilité peut se révéler coûteuse et inutile, vu les améliorations apportées par le procédé de la présente invention.

Les avantages du procédé de purification selon la présente invention sont de permettre :

- d'obtenir de l'acroléine en phase gazeuse 12 avec un degré de pureté élevé, sans nécessité d'arrêts de l'unité pour éliminer les encrassements de la colonne 1 et du condenseur 7, suite à la polymérisation de l'acide acrylique et/ou de l'acroléine,
- minimiser les besoins de frigories au niveau du condenseur 7,
- éviter la nécessité d'un stockage d'acroléine liquide et permettre donc de minimiser les encours de ce produit très toxique, inflammable et dangereux.

Par référence à la figure 2, un autre objet de la présente invention porte sur un procédé continu de fabrication de l'AMTP, c'est-à-dire l'Aldéhyde 3-(méthylthio)propionique. Ce procédé est caractérisé en ce qu'il comprend une étape 114 de purification de l'acroléine selon le procédé décrit précédemment.

L'AMTP est un produit intermédiaire pour la fabrication de la méthionine ou du HMBA, c'est-à-dire de l'acide 2-hydroxy-4-(méthyl-thio)butanoïque. La méthionine est un acide aminé essentiel permettant de compléter les carences de l'alimentation animale. L'HMBA fournit une source de méthionine qui est couramment utilisée comme supplément de méthionine

dans la formulation d'aliments pour animaux. L'AMTP est communément requis pour la fabrication de HMBA ou de méthionine.

- Selon un mode préférentiel de l'invention, par référence à la figure 2, le procédé continu de fabrication de l'AMTP est caractérisé en ce que :
- a) on réalise une oxydation 101 en phase vapeur du propylène 104 à l'aide d'un catalyseur, de façon à obtenir un produit brut gazeux 105 à base d'acroléine,
  - b) on élimine 106 des acides contenus dans le produit brut 105 obtenu à l'étape précédente,
  - c) on absorbe 110 avec de l'eau 111 le produit obtenu à l'étape précédente, de façon à obtenir une solution aqueuse 2 d'acroléine, substantiellement exempte d'acides, et séparée des gaz dits incondensables 113,
  - d) on purifie ladite solution 2 grâce au procédé 114 de purification de l'acroléine décrit précédemment, de façon à obtenir un flux 12 de l'acroléine purifiée gazeuse, et
  - e) on fait réagir en présence d'un catalyseur l'acroléine gazeuse 12 purifiée obtenue à l'étape précédente avec du MSH 116, gazeux ou liquide, c'est-à-dire un méthylmercaptop, de façon à obtenir l'AMTP 117.

Le produit brut 105 à base d'acroléine obtenu à la première étape (a) du procédé de fabrication de l'AMTP se présente généralement sous la forme d'un mélange gazeux comprenant de première part, de l'acroléine en une proportion supérieure à 5%, de préférence 10%, de deuxième part, des gaz incondensables tels que de l'azote, de l'oxygène, du monoxyde et du dioxyde de carbone, du propane, du propylène, de troisième part, de l'eau, et de quatrième part, des sous-produits de réaction tels que des acides, des aldéhydes, des alcools, et d'autres composés.

Ce produit brut 105 est ensuite traité, lors d'une deuxième étape (b), de façon à éliminer, par n'importe quels moyens, des acides, tels que, par exemple, l'acide acrylique et l'acide acétique.

Le produit brut ainsi traité 109 peut être, selon l'étape (c) du procédé, mis en contact avec de l'eau refroidie 111 dans une colonne 110 d'absorption, afin de recueillir à la base de ladite colonne une solution aqueuse 2 d'acroléine, et en tête, un flux 113 d'"off-gas" ne contenant que des traces  
5 d'acroléine. Les gaz incondensables 113 peuvent être entièrement éliminés par le conduit 208, ou partiellement recyclés vers le procédé 101 d'oxydation du propylène 104.

La quatrième étape (d) du procédé de fabrication de l'AMTP  
10 consiste à purifier la solution aqueuse 2 d'acroléine selon le procédé de purification 114 décrit précédemment. Selon ce procédé de purification, on alimente, dans un premier temps, une colonne 1 de distillation avec une solution aqueuse 2 d'acroléine qui est dépourvue de gaz incondensables, ou  
"off-gas"

15

En ce qui concerne la cinquième étape (e) du procédé de fabrication de l'AMTP, c'est-à-dire la réaction de l'acroléine purifiée<sup>12</sup> avec le MSH 116, il peut être envisagé d'utiliser de l'acroléine sous forme liquide ou gazeuse, en présence d'un catalyseur.

20

Selon un mode avantageux de la présente invention, la synthèse de l'AMTP est effectuée entre du MSH liquide 116 ou gazeux 116 et de l'acroléine 12 purifiée maintenue en phase gazeuse. L'avantage de ce mode réside, dans la simplification du procédé, et en particulier dans le fait d'éviter  
25 des stockages intermédiaires d'acroléine liquide qui seraient préjudiciables en termes de sécurité.

Un avantage de la présente invention est de permettre la synthèse de l'AMTP, en utilisant une source d'acroléine purifiée maintenue sous forme  
30 gazeuse.

Un autre avantage de ce procédé original qui utilise de l'acroléine sous forme de gaz, mais dépourvu de gaz incondensables, est d'éviter postérieurement à la synthèse de l'AMTP l'entraînement de composés soufrés  
35 et d'acroléine, qui nécessite un traitement onéreux et génère des pertes de rendement substantielles.

Un autre objet de la présente invention porte sur un dispositif de purification de l'acroléine comprenant

- une conduite d'alimentation d'une solution aqueuse 2 d'acroléine dépourvue de gaz incondensables,
- une colonne 1 de distillation alimentée par la conduite d'alimentation,
- une conduite 6 de soutirage en tête de la colonne 1 de distillation,
- un condenseur 7 alimenté par la conduite de soutirage et muni d'un moyen 204 de refroidissement, afin de maintenir la température à des valeurs permettant d'obtenir un condensat 10 et une quantité substantielle d'un mélange gazeux 11 riche en acroléine, et
- une conduite 12 d'évacuation du condenseur 7 permettant d'isoler de l'acroléine purifiée dans le mélange gazeux riche en acroléine.

Le condenseur 7 est, de préférence, vertical pour permettre un écoulement par ruissellement le long de ces parois internes. Le condenseur 7 est, en particulier, muni :

- d'un orifice d'évacuation 201 du condensat 10 situé au-dessous d'un niveau 203 de condensat accumulé à la base du condenseur 7,
- d'un orifice 202 d'évacuation de l'acroléine purifiée sous forme gazeuse, situé au-dessus dudit niveau 203 de condensat, et
- de deux conduites 13 et 12 d'évacuation reliées à chacun desdits orifices.

L'invention porte également sur une installation pour la fabrication de l'AMTP comprenant :

- un réacteur 101 permettant d'obtenir un produit brut gazeux 105 à base d'acroléine,
- un dispositif 106 d'élimination des acides, alimenté grâce à une conduite 105 d'alimentation en produit brut gazeux à base d'acroléine,
- un dispositif 110 d'absorption à l'eau de l'acroléine, alimenté grâce à une conduite 109 d'alimentation en produit brut gazeux à base d'acroléine dépourvu d'acides,

- un dispositif 114 pour la purification de l'acroléine alimenté grâce à une conduite 2 d'alimentation par une solution aqueuse d'acroléine, et

5       - un réacteur 115 de fabrication de l'AMTP alimenté grâce à une conduite 12 d'alimentation de l'acroléine purifiée et d'une conduite 116 d'alimentation en MSH,

caractérisée en ce que le dispositif 114 pour la purification de l'acroléine est conforme à celui décrit précédemment par référence à la figure 1.

10

De préférence, la conduite 12 d'alimentation du réacteur 115 de fabrication de l'AMTP est reliée directement à la conduite d'évacuation du condenseur 7 du procédé de purification.

15

La figure 1 illustre, de façon schématique et non limitative, une installation de purification de l'acroléine conforme à la présente invention.

20

Cette installation comprend une colonne de distillation 1 alimentée par une solution aqueuse d'acroléine par l'intermédiaire d'une conduite d'alimentation 2. La colonne de distillation 1 comporte une base 3 équipée d'un bouilleur non représenté sur la figure. Au niveau de cette base 3, un mélange comprenant essentiellement de l'eau est soutiré par l'intermédiaire d'une conduite de soutirage 4. La colonne de distillation comporte une tête 5 qui est reliée à une conduite de soutirage 6.

25

30

L'installation représentée à la figure 1 comprend également un condenseur 7, ce dernier étant alimenté par l'intermédiaire de la conduite de soutirage 6 disposée en tête 5 de la colonne de distillation 1. Le condenseur 7 est représenté schématiquement par une enceinte 8 et par une conduite 204 (représentée par une flèche) destinée à la circulation d'un fluide réfrigérant. L'enceinte 8 du condenseur 7 contient dans sa partie inférieure le condensat 10 et dans sa partie supérieure le mélange gazeux riche en acroléine 11. Le condenseur 7 est également relié à une conduite d'évacuation 12 de l'acroléine purifiée sous forme gazeuse. Cette conduite 12 débouche à l'intérieur de la partie supérieure de l'enceinte 8 contenant le mélange gazeux riche en acroléine.

35



L'installation de purification représentée à la figure 1 comporte également une conduite 13 permettant le recyclage dans la colonne de distillation du condensat 10 accumulé au fond de l'enceinte 8 du condenseur 7.

5 La figure 2 illustre de façon schématique et non limitative une installation pour la fabrication de l'AMTP conforme à la présente invention.

L'installation comporte un réacteur de fabrication de l'acroléine brute 101 alimenté par du propylène ou du propane, de l'air et de l'eau, par  
10 l'intermédiaire de conduites représentées respectivement sous les références 102, 103, 104. Un produit brut gazeux à base d'acroléine est obtenu dans le réacteur 101 par oxydation catalytique du propylène ou du propane par l'air en présence d'eau. Une conduite 105 reliée au réacteur 101 permet de transférer ledit produit brut vers un dispositif 106 d'élimination des acides.

15 Ce dispositif d'élimination des acides 106 est constitué par une colonne d'absorption à l'eau qui est alimentée, d'une part en produit brut gazeux à base d'acroléine par l'intermédiaire de la conduite 105, et d'autre part en eau par une conduite 107. Un effluent liquide comprenant des acides est  
20 évacué à la base de cette colonne par une conduite d'évacuation 108. En tête de la colonne d'absorption 106, un effluent gazeux comprenant l'acroléine et dépourvu d'acide est transféré par l'intermédiaire d'une conduite 109 vers un dispositif d'absorption de l'acroléine 110.

25 Ce dispositif d'absorption de l'acroléine 110 est également une colonne d'absorption à l'eau qui est alimentée en produit brut gazeux à base d'acroléine, dépourvu d'acide, par l'intermédiaire de la conduite 109 et en eau par l'intermédiaire des conduites 111 et 112. Les effluents gazeux obtenus en tête du dispositif 110 peuvent être partiellement recyclés dans le réacteur 104  
30 de fabrication de l'acroléine par l'intermédiaire d'une conduite 113. Une solution d'acroléine comprenant essentiellement de l'acroléine et de l'eau est transférée à la base de la colonne d'absorption 110 grâce à la conduite d'alimentation 2 vers une installation 114 de purification de l'acroléine conforme à celle représentée et décrite par référence à la figure 1.

35

L'installation de purification 114 représentée à la figure 2 comprend donc, comme décrit précédemment :

- la conduite 2 d'alimentation en solution aqueuse d'acroléine,
  - la colonne de distillation 1 reliée à ladite conduite 2,
  - 5        - le condenseur 7 relié à la tête de la colonne de distillation 1 par la conduite de soutirage 6 et muni d'un moyen de refroidissement (non représenté), afin de maintenir la température à des valeurs permettant d'obtenir un condensat et un mélange gazeux riche en acroléine,
  - une conduite d'évacuation 12 d'acroléine purifiée sous
  - 10      forme gazeuse, isolée dans le mélange gazeux riche en acroléine présent dans le condenseur 7, et
  - une conduite 13 permettant le recyclage du condensât dans la colonne de distillation 1.

15        L'installation pour la fabrication de l'AMTP représentée à la figure 2 comprend également un réacteur 115 de fabrication de l'AMTP muni d'une conduite d'alimentation d'acroléine gazeuse purifiée, ladite conduite correspondant à la conduite d'évacuation 12. Le réacteur 115 est également alimenté par une conduite d'alimentation en MSH 116. L'AMTP produit est

20      évacué par une conduite d'évacuation 117.

Les exemples suivants permettent de comprendre l'intérêt de la présente invention.

25        Exemple 1

Cet exemple illustre un procédé de purification de l'acroléine de l'art antérieur pour lequel une seule colonne de distillation de 40 plateaux est utilisée. Cette colonne, maintenue à pression atmosphérique, était alimentée

30      par une solution d'acroléine, comprenant 6 % en poids d'acroléine et 93,5 % en poids d'eau. Grâce à un bouilleur, la température à la base de la cette colonne était maintenue à une valeur de 110°C. En tête de cette colonne, un mélange azéotropique d'acroléine et d'eau fut soutiré et condensé totalement par l'intermédiaire d'un condenseur. Le mélange avait une concentration en

35      acroléine de 95% en poids, les impuretés étant principalement constituées par

de l'eau à hauteur de 3%, et de l'acétaldéhyde à hauteur de 1,5%. La production nominale en acroléine ainsi purifiée était de 70 tonnes par jour.

5 La colonne a fonctionné avec ces conditions opératoires pendant environ 3 à 4 semaines à son niveau nominal de production. Cette colonne a dû ensuite être arrêtée pour nettoyer les plateaux et les échangeurs de chaleur associés à cette colonne.

#### Exemple 1bis

10

Dans le but de minimiser les encrassements de la colonne utilisée à l'exemple 1, l'installation la comportant a été modifiée par l'adjonction d'un dégazage sous vide (20°C; 0,7 bar). Cette modification n'a pas permis de minimiser significativement les phénomènes d'encrassement observés  
15 précédemment.

#### Exemple 2

20 Cet exemple illustre un procédé de purification de l'acroléine intégré dans une unité pilote pour la fabrication de l'AMTP selon la présente invention.

#### Synthèse de l'acroléine

25 Un produit brut 105 à base d'acroléine est produit en sortie d'un réacteur 101 d'oxydation du propylène en acroléine en phase vapeur. Ce produit brut était constitué par un mélange gazeux ayant une température de 180°C et comprenant 63% en poids de gaz incondensables (propane, azote, oxygène, propylène, CO, CO<sub>2</sub>), 21% en poids d'eau, 12% en poids d'acroléine,  
30 2% en poids d'acide acrylique et 2% d'autres composés.

#### Absorption des acides

35 Ce produit brut à base d'acroléine, en phase vapeur, était introduit 105 à raison de 20 kg/h au pied d'une colonne 106 de refroidissement, équipée avec des plateaux à trous, maintenue à une pression de 121000 Pa. Un liquide

refroidi 108 comportant des acides et 1,3 % en poids d'acroléine était soutiré au pied de la colonne et maintenu à une température de 70.3°C. Une phase gazeuse acide est soutirée en tête de colonne, et ensuite refroidie à 4°C.

## 5 Absorption de l'acroléine

La phase gazeuse acide ainsi obtenue était ensuite introduite à la base d'une colonne 110 d'absorption à l'eau avec un débit de 16,2 kg/h. Dans cette colonne d'absorption circulait un courant d'eau 111 introduite à 4°C afin  
10 d'absorber l'acroléine. Les gaz incondensables évoqués précédemment étaient évacués 113 en tête de la colonne d'absorption, et en pied de colonne est obtenue une solution aqueuse 2 d'acroléine à 6% en poids.

## Purification de l'acroléine

15

La purification de la solution aqueuse d'acroléine était effectuée selon le procédé de purification de l'invention, (cf. figure 1) à l'aide d'une seule colonne de distillation 1 comportant un garnissage de type vrac. Cette colonne, maintenue à pression atmosphérique, était donc alimentée 2 par une solution  
20 aqueuse d'acroléine à 6% en poids d'acroléine. Grâce à un bouilleur, la température à la base de la colonne de distillation était maintenue à 105°C. La tête de la colonne était équipée d'un condenseur 7 afin de refroidir le mélange soutiré en tête de colonne à 60°C. A cette température, un condensat 9 et un mélange gazeux 12 riche en acroléine étaient obtenus. Le condensat était  
25 réintroduit 13 dans sa totalité en tête de colonne 1. De l'acroléine purifiée avec une pureté de 93% en poids (les 7% restant étant principalement de l'eau) était isolée 12 par prélèvement de la totalité du mélange gazeux 8 riche en acroléine.

30 Après cinq semaines de marche, aucun encrassement n'a été observé sur le garnissage de la colonne 1 de distillation.

### Réaction de l'AMTP

Dans un réacteur 115 bouclé avec recirculation d'AMTP, on introduit l'acroléine 12 purifiée sous forme gazeuse, et une quantité  
5 stœchiométrique de MSH liquide, en présence de catalyseur.

Le rendement est pratiquement quantitatif. La présente d'une quantité d'eau apportée par l'acroléine ainsi purifiée ne présente aucune gêne en comparaison à de l'acroléine provenant d'une distillation azéotropique.

10

Il apparaît clairement que le procédé de purification selon la présente invention permet de diminuer considérablement les encrassements dans la colonne de distillation utilisée pour la purification de l'acroléine.

## REVENDICATIONS

1. Procédé continu de fabrication de l'AMTP, caractérisé en  
5 ce que :

a) on réalise une oxydation (101) en phase vapeur du propylène à l'aide d'un catalyseur, de façon à obtenir un produit brut (105) à base d'acroléine,

10 b) on élimine (106) des acides contenus dans le produit brut (105) obtenu à l'étape précédente,

c) on absorbe (110) avec de l'eau le produit obtenu à l'étape précédente, de façon à obtenir une solution aqueuse (2) d'acroléine

d) on purifie ladite solution (2) de façon à obtenir de l'acroléine purifiée gazeuse (12), et

15 e) on fait réagir (115) l'acroléine gazeuse purifiée obtenue à l'étape précédente avec du MSH, c'est-à-dire un méthylmercaptan, de façon à obtenir l'AMTP,

et on sépare les gaz dits incondensables, originellement contenus dans le produit brut (105) résultant de l'étape (a) d'oxydation, avant l'étape (e)

20

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la séparation des gaz dits incondensables est effectuée avant l'étape de purification (d).

25

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la séparation des gaz dits incondensables est effectuée pendant l'étape (b) et/ou l'étape (c).

30

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la séparation des gaz dits incondensables est effectuée pendant l'étape (c).

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les gaz dits incondensables, dont recyclés vers l'étape (a) d'oxydation.

35

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les gaz dits incondensables sont évacués et incinérés.

7. Procédé continu de fabrication de l'AMTP, caractérisé en ce que :

- 5 (a) on réalise une oxydation (101) en phase vapeur du propylène à l'aide d'un catalyseur, de façon à obtenir un produit brut (105) à base d'acroléine,
- (b) on élimine (106) des acides contenus dans le produit brut (105) obtenu à l'étape précédente,
- 10 (c) on absorbe (110) avec de l'eau le produit obtenu à l'étape précédente, de façon à obtenir une solution aqueuse (2) d'acroléine et séparée des gaz dits incondensables,
- (d) on purifie ladite solution (2) de façon à obtenir de l'acroléine purifiée gazeuse, et
- 15 (e) on fait réagir (115) l'acroléine gazeuse purifiée obtenue à l'étape précédente directement avec du MSH, c'est-à-dire du méthylmercaptan, de façon à obtenir l'AMTP.

8. Procédé selon la revendication 1 ou 7, caractérisé en ce que l'étape (e) est effectuée entre du MSH et de l'acroléine maintenue en phase gazeuse.

9. Procédé selon la revendications 1 ou 7, caractérisé en ce que l'étape (d) de purification de la solution aqueuse (2) d'acroléine est effectuée selon le procédé suivant :

- 25 - on introduit la solution aqueuse d'acroléine dans une colonne de distillation (1) équipée à sa base d'au moins un bouilleur et à sa tête d'au moins un condenseur (7),
- 30 - on soutire (4) à la base de la colonne de distillation un mélange liquide comprenant essentiellement de l'eau,
- on soutire (6) en tête (5) de la colonne de distillation un mélange gazeux comprenant essentiellement de l'acroléine et de l'eau,
- 35 - on refroidit, dans le condenseur, le mélange gazeux (6) soutiré en tête de colonne de distillation, à une température permettant d'obtenir d'une part, un condensât aqueux (13), et d'autre part, un mélange gazeux (12) riche en acroléine, et
- on soutire (12) le mélange gazeux riche en acroléine.

10 Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la solution aqueuse (2) d'acroléine a une concentration en acroléine inférieure ou égale à la limite de solubilité de l'acroléine dans l'eau.

5

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la colonne de distillation (1) est maintenue à une pression P et, en ce que la température dans le condenseur (7) est maintenue à une valeur T selon l'équation  $T > 21,28 \cdot P + 32,9$ .

10

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la colonne (1) est maintenue à la pression atmosphérique et la température dans le condenseur est maintenue à une valeur supérieure à 54°C, de préférence allant de 55 à 70°C, spécialement allant de 60 à 65°C.

15

13. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange gazeux (2) riche en acroléine a une concentration en acroléine allant de 86 à 95% en poids, de préférence de 88 à 94 % en poids, spécialement de 90 à 93% en poids.

20

14. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que on réintroduit, au moins partiellement, le condensat (13) dans la colonne de distillation (1).

25

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le condensat (13) est réintroduit totalement en tête de la colonne de distillation (1).

16. Procédé de purification de l'acroléine dans lequel :

30

- on introduit (2) une solution aqueuse d'acroléine dans une colonne (1) de distillation équipée à sa base d'au moins un bouilleur et à sa tête d'au moins un condenseur (7),

35

- on soutire (4) à la base de la colonne de distillation un mélange liquide comprenant de l'eau,



- on soutire (6) en tête de la colonne de distillation un mélange gazeux comprenant de l'acroléine,

5       - on refroidit, dans le condenseur, le mélange gazeux (6) soutiré en tête de colonne de distillation, à une température permettant d'obtenir d'une part, un condensat aqueux (13), et d'autre part un mélange gazeux (12) riche en acroléine, et

- on soutire ledit mélange gazeux

10       caractérisé en ce que la distillation (1) est déterminée pour obtenir à la base de la colonne (1) un mélange liquide, non azéotropique, comprenant essentiellement de l'eau, et la condensation (7) est déterminée pour obtenir un condensat aqueux (13) substantiellement appauvri en acroléine et un mélange gazeux (12) substantiellement enrichi en acroléine.

15       17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que obtenu en tête de colonne comprend, en volume, entre 30 % et 70 % et préférentiellement entre 40% et 60 % d'eau.

20       18. Installation pour la fabrication de l'AMTP, agencée pour la mise en œuvre d'un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

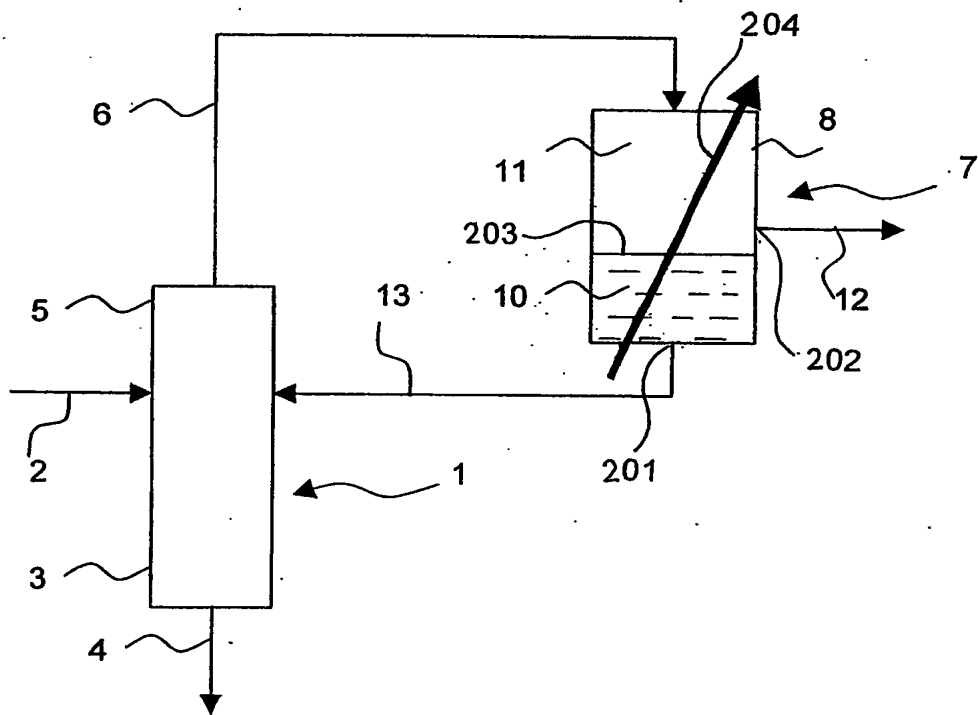
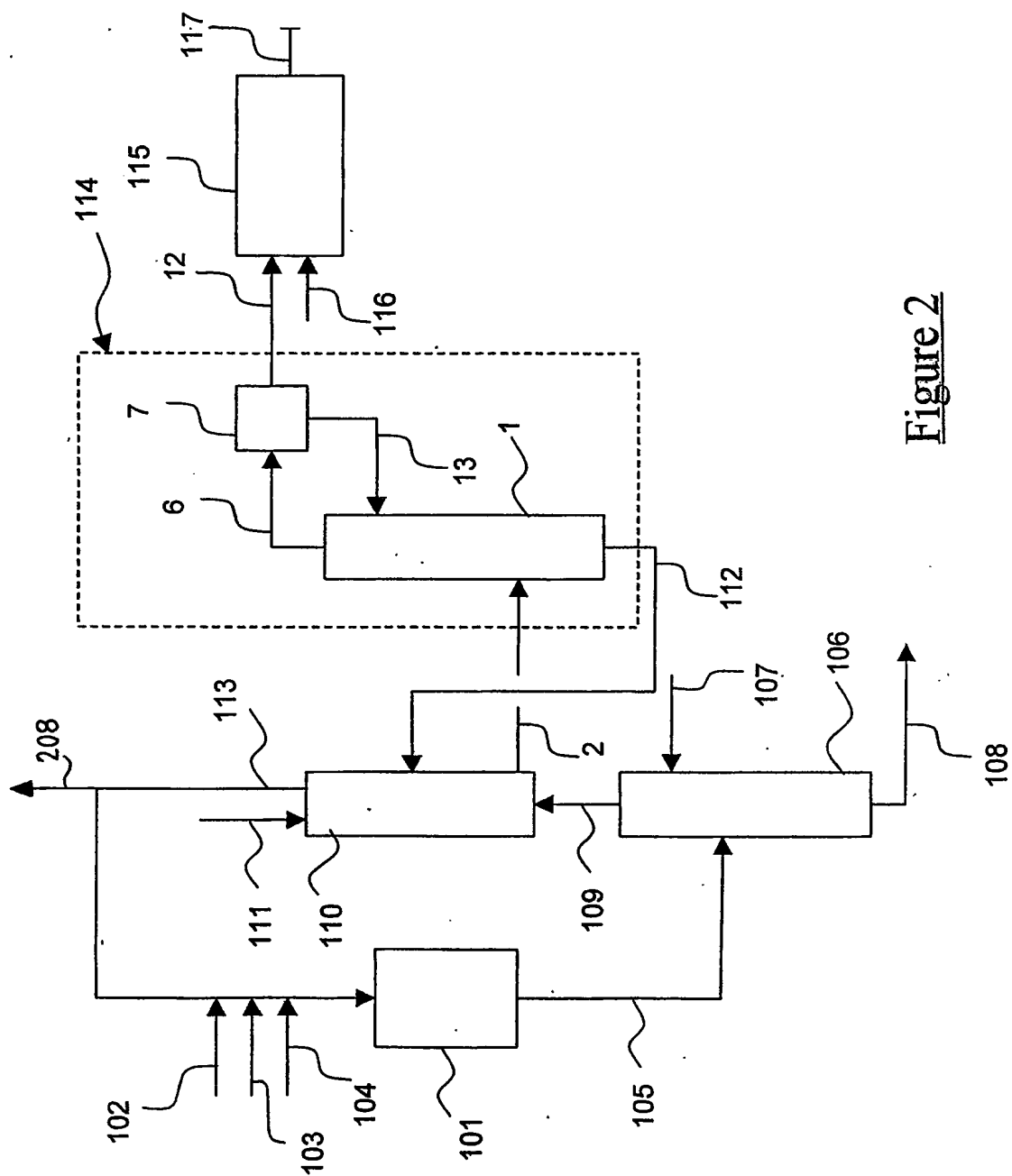


Figure 1

Figure 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/00454

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C45/78 C07C45/82 C07C47/22 C07C49/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 352 837 A (HSU YUNG C ET AL) 4 October 1994 (1994-10-04) column 4 -column 5; claims	1-18
A	FR 2 460 925 A (RHONE POULENC IND) 30 January 1981 (1981-01-30) page 2, line 26 -page 3, line 8; claims & US 4 319 047 A 9 March 1982 (1982-03-09) cited in the application	1-18
A	FR 2 735 989 A (RHONE POULENC NUTRITION ANIMAL) 3 January 1997 (1997-01-03) claims; figures	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 July 2003

Date of mailing of the international search report

21/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Chouly, J

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/00454

Patent document cited in search report	Classification	Patent family member(s)	Publication date
US 5352837	A	04-10-1994	AT 178594 T 15-04-1999
			AU 673856 B2 28-11-1996
			AU 5126893 A 03-01-1995
			BR 9307864 A 23-01-1996
			CN 1096779 A , B 28-12-1994
			DE 69324380 D1 12-05-1999
			DE 69324380 T2 26-08-1999
			DK 703890 T3 18-10-1999
			EP 0703890 A1 03-04-1996
			EP 0889029 A2 07-01-1999
			ES 2131120 T3 16-07-1999
			JP 9501145 T 04-02-1997
			KR 274685 B1 15-12-2000
			RU 2118314 C1 27-08-1998
			SG 43158 A1 17-10-1997
			WO 9429254 A1 22-12-1994
			US 6031138 A 29-02-2000
			US 6320076 B1 20-11-2001
			US 5637766 A 10-06-1997
			US 5925794 A 20-07-1999
			US 5744647 A 28-04-1998
			US 2002173677 A1 21-11-2002
			ZA 9305850 A 25-05-1994
FR 2460925	A	30-01-1981	FR 2460925 A1 30-01-1981
			BR 8004260 A 27-01-1981
			CA 1138896 A1 04-01-1983
			DE 3060131 D1 18-02-1982
			EP 0022697 A1 21-01-1981
			ES 8104216 A1 01-07-1981
			JP 1118054 C 15-10-1982
			JP 56053648 A 13-05-1981
			JP 57008098 B 15-02-1982
			SU 1318153 A3 15-06-1987
			US 4319047 A 09-03-1982
FR 2735989	A	03-01-1997	FR 2735989 A1 03-01-1997
			AT 223885 T 15-09-2002
			CN 1139663 A 08-01-1997
			DE 69623543 D1 17-10-2002
			DE 69623543 T2 24-04-2003
			EA 960035 A2 31-12-1996
			EP 0751110 A1 02-01-1997
			ES 2179169 T3 16-01-2003
			JP 2845361 B2 13-01-1999
			JP 9020711 A 21-01-1997
			JP 11100343 A 13-04-1999
			SG 67952 A1 19-10-1999
			US 5770021 A 23-06-1998

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/00454

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C07C45/78 C07C45/80 C07C45/82 C07C47/22 C07C49/18

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 352 837 A (HSU YUNG C ET AL) 4 octobre 1994 (1994-10-04) colonne 4 -colonne 5; revendications ---	1-18
A	FR 2 460 925 A (RHONE POULENC IND) 30 janvier 1981 (1981-01-30) page 2, ligne 26 -page 3, ligne 8; revendications & US 4 319 047 A 9 mars 1982 (1982-03-09) cité dans la demande ---	1-18
A	FR 2 735 989 A (RHONE POULENC NUTRITION ANIMAL) 3 janvier 1997 (1997-01-03) revendications; figures -----	1-18

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

8 juillet 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/07/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Chouly, J

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/00454

Document brevet cité au rapport de recherche	Classe de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5352837	A	04-10-1994	AT 178594 T 15-04-1999
			AU 673856 B2 28-11-1996
			AU 5126893 A 03-01-1995
			BR 9307864 A 23-01-1996
			CN 1096779 A ,B 28-12-1994
			DE 69324380 D1 12-05-1999
			DE 69324380 T2 26-08-1999
			DK 703890 T3 18-10-1999
			EP 0703890 A1 03-04-1996
			EP 0889029 A2 07-01-1999
			ES 2131120 T3 16-07-1999
			JP 9501145 T 04-02-1997
			KR 274685 B1 15-12-2000
			RU 2118314 C1 27-08-1998
			SG 43158 A1 17-10-1997
			WO 9429254 A1 22-12-1994
			US 6031138 A 29-02-2000
			US 6320076 B1 20-11-2001
			US 5637766 A 10-06-1997
			US 5925794 A 20-07-1999
			US 5744647 A 28-04-1998
			US 2002173677 A1 21-11-2002
			ZA 9305850 A 25-05-1994
FR 2460925	A	30-01-1981	FR 2460925 A1 30-01-1981
			BR 8004260 A 27-01-1981
			CA 1138896 A1 04-01-1983
			DE 3060131 D1 18-02-1982
			EP 0022697 A1 21-01-1981
			ES 8104216 A1 01-07-1981
			JP 1118054 C 15-10-1982
			JP 56053648 A 13-05-1981
			JP 57008098 B 15-02-1982
			SU 1318153 A3 15-06-1987
			US 4319047 A 09-03-1982
FR 2735989	A	03-01-1997	FR 2735989 A1 03-01-1997
			AT 223885 T 15-09-2002
			CN 1139663 A 08-01-1997
			DE 69623543 D1 17-10-2002
			DE 69623543 T2 24-04-2003
			EA 960035 A2 31-12-1996
			EP 0751110 A1 02-01-1997
			ES 2179169 T3 16-01-2003
			JP 2845361 B2 13-01-1999
			JP 9020711 A 21-01-1997
			JP 11100343 A 13-04-1999
			SG 67952 A1 19-10-1999
			US 5770021 A 23-06-1998